(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2005 年9 月29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/091686 A1

(51) 国際特許分類⁷: **H05B 33/14**, C09K 11/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004495

(22) 国際出願日: 2005年3月15日(15.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2004-080900 2004年3月19日(19.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 王 国防(WANG,

Guofang) [CN/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社 五井研究所内 Chiba (JP). 内田学 (UCHIDA, Manabu) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社 五井研究所内 Chiba (JP). 小池俊弘 (KOIKE, Toshihiro) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内 Chiba (JP). 川島 正敏 (KAWASHIMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社五井研究所内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

/続葉有/

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子

(57) Abstract: An organic electroluminescent device whose light -emitting layer contains an anthracene derivative represented by the general formula (1) as the host and at least one member selected from among perylene derivatives, borane derivatives, coumarin derivatives, pyran derivatives, iridium complexes, and platinum complexes as the dopant and which exhibits high efficiency, long service life, low driving voltage, and high durability both in storage and in driving: (1) wherein R¹ to R⁴ and R¹² are each independently hydrogen or C₁₋₁₂ alkyl; R⁵ to R¹¹ are each independently hydrogen, C₁₋₁₂ alkyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, or C₆₋₁₂ aryl; Ar is nonfused aryl represented by the general formula (3); and m is an integer of 1 to 3: (3) [wherein n is an integer of 0 to 5; R¹³ to R²¹ are each independently hydrogen, C₁₋₁₂ alkyl, or C₆₋₁₂ aryl].



SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

発光層が、下記の式(1)で表されるアントラセン誘導体をホストとして、ペリレン誘導体、ボラン 誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、イリジウム錯体、および白金錯体から選ばれる少なくと も1つをドーパントとして含有する有機電界発光素子である。本発明の有機電界発光素子は高 効率、長寿命で、駆動電圧が低く、保存時および駆動時の耐久性が高い。

 R^1 ー R^4 および R^{12} は、独立して、水素または炭素数1ー12のアルキルであり; R^5 ー R^{11} は、独立して、水素、炭素数1ー12のアルキル、炭素数3ー12のシクロアルキル、または炭素数6ー12のアリールであり;Arは式(3)で表される非縮合環系アリールであり;mは1ー3の整数であり;

nは0~5の整数であり; R^{13} ~ R^{21} は、独立して、水素、炭素数1~12のアルキルまたは炭素数6~12のアリールである。

明細書

有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、アントラセン骨格を有する化合物を発光層のホストとして用いた有機電界発光素子(以下、有機EL素子と略記する。)に関し、さらに詳しくは、高い発光効率、低い駆動電圧、優れた耐熱性、長い寿命等に寄与する有機EL素子に関するものである。

背景技術

 $\lceil 0002 \rceil$ 近年、次世代のフルカラーフラットパネルディスプレイとして有機EL素子が注目さ れ、青色、緑色、赤色の発光材料の研究開発が活発になされている。発光材料のう ち特に青色発光材料の改良が求められている。これまでに報告された青色発光材料 は、ジスチリルアリーレン誘導体(例えば、特許文献1:特開平02-247278号公報を 参照)、亜鉛金属錯体(例えば、特許文献2:特開平06-336586号公報を参照)、ア ルミニウム錯体(例えば、特許文献3:特開平05-198378号公報を参照)、芳香族ア ミン誘導体(例えば、特許文献4:特開平06-240248号公報を参照)およびアントラ セン誘導体(例えば、特許文献5:特開平11-3782号公報を参照)等である。アント ラセン誘導体を発光材料に用いた例は、特許文献5の他に非特許文献1(Applied Physics Letters, 56(9), 799(1990))、特許文献6(特開平11-312588号公報)、特許 文献7(特開平11-323323号公報)および特許文献8(特開平11-329732号公報)に開示されている。非特許文献1では、ジフェニルアントラセン化合物が用いられて いるが、結晶性が高く、成膜性が悪いという問題があった。特許文献6、特許文献7お よび特許文献8には、発光材料としてフェニルアントラセン構造を有する誘導体を用 いた有機EL素子が開示されている。特許文献5には、発光材料としてナフタレン置 換したアントラセン誘導体を用いた有機EL素子が開示されている。しかし、これらの 化合物はいずれも対称的な分子構造を持っており、結晶性が高い可能性が懸念さ れる。特許文献9(特開平8-12600号公報)、特許文献10(特開平11-111458号 公報)、特許文献11(特開2000-344691公報)および特許文献12(特開2002-1

54993公報)には、結晶性を低下させアモルファス状態の良好な膜を形成するために、発光材料として2つ以上のアントラセン環を有する化合物を用いた有機EL素子が提案されている。これらの材料によって、青緑色の発光が得られたと報告されている。

[0003] より高輝度、長寿命の青色有機EL素子を得るために、発光層に少量の蛍光色素をドーピングする方法が提案されている。非特許文献2(Applied Physics Letters, 80(17), 3201(2002))には、ナフタレン置換したアントラセン誘導体をホスト化合物、ペリレン誘導体をドーパントとして用いた有機EL素子が開示されている。特許文献13(国際公開第01/21729号パンフレット)には、アントラセン誘導体をホスト化合物、アミン含有スチリル誘導体をドーパントとして用いた有機EL素子が開示されている。

[0004] この他、特許文献14(特開2000-182776公報)には、ナフタレン置換したフェニルアントラセン誘導体を正孔輸送材料として使用した例が開示されているが、発光材料としては使用されていない。

特許文献1:特開平02-247278号公報

特許文献2:特開平06-336586号公報

特許文献3:特開平05-198378号公報

特許文献4:特開平06-240248号公報

特許文献5:特開平11-3782号公報

特許文献6:特開平11-312588号公報

特許文献7:特開平11-323323号公報

特許文献8:特開平11-329732号公報

特許文献9:特開平8-12600号公報

特許文献10:特開平11-111458号公報

特許文献11:特開2000-344691公報

特許文献12:特開2002-154993公報

特許文献13:国際公開01/21729号パンフレット

特許文献14:特開2000-182776公報

非特許文献1:Applied Physics Letters, 56(9), 799(1990)

非特許文献2:Applied Physics Letters, 80(17), 3201(2002)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような従来技術が有する課題に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、有機EL素子において、素子の高い発光効率、低い駆動電圧、優れた耐熱性、長い寿命等に寄与する発光材料、特に青色発光に優れた発光材料を発光層のホストとして用いた有機EL素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意検討した結果、アントラセンを基本骨格とし非対称な構造を有する特定の化合物を、他の発光材料もしくは発光性ドーパントと組合せて、有機EL素子の発光層に用いることにより、高効率、高輝度、長寿命、かつ低電圧で駆動できる有機EL素子を得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

本発明で用いる用語は、次のように定義される。アルキルは直鎖の基であってもよく 、分岐された基であってもよい。このことは、この基において任意の一CH。一が一Oーま たはアリーレン等で置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、 位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、複数の基または原子が別の基 で置き換えられるときには、それぞれが異なる基で置き換えられてもよい。例えば、ア ルキルにおいて任意の一CH。一が一O一またはフェニレンで置き換えられてもよい場合 には、アルコキシフェニル、アルコキシフェニルアルキル、アルコキシアルキルフェニ ルアルキル、フェノキシ、フェニルアルコキシ、フェニルアルコキシアルキル、アルキル フェノキシ、アルキルフェニルアルコキシ、アルキルフェニルアルコキシアルキル等の いずれであってもよいことを示す。そして、これらの基におけるアルコキシおよびアル コキシアルキルの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。ただ し、本発明において、任意の一CH。一が一O一で置き換えられてよいと記述するときに は、連続する複数の一CH。一が一O一で置き換えられることを含まない。また、本明細書 中では「式(1)で表される化合物」、「式(2-1)で表される基」、「式(4-1)で表される 基」等のことを、それぞれ「化合物(1)」、「基(2-1)」、「基(4-1)」等のように表記す ることがある。

WO 2005/091686 4 PCT/JP2005/004495

上記の課題は以下に示す各項によって解決される。

[0007] [1] 基板上に、陽極及び陰極により挟持された、少なくとも正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を有する有機電界発光素子であって、発光層が、下記の式(1)で表されるアントラセン誘導体をホストとして、ペリレン誘導体、ボラン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、イリジウム錯体、および白金錯体から選ばれる少なくとも1つを、ドーパントとして含有する有機電界発光素子。

式(1)中、 R^1 ー R^4 は、独立して、水素または炭素数1ー12のアルキルであり、この炭素数1ー12のアルキルにおける任意の $-CH_2$ ーは-O-で置き換えられてもよく; R^5 ー R^{11} は、独立して、水素、炭素数1ー12のアルキル、炭素数3ー12のシクロアルキル、または炭素数6ー12のアリールであり、この炭素数1ー12のアルキルにおける任意の $-CH_2$ ーは-O-または炭素数6ー12のアリーレンで置き換えられてもよく、この炭素数3ー12のシクロアルキルにおける任意の水素は炭素数1ー12のアルキルまたは炭素数6ー12のアリールで置き換えられてもよく、この炭素数6ー12のアリールにおける任意の水素は炭素数1ー12のアルキル、炭素数6ー12のアリールにおける任意の水素は炭素数1ー12のアルキル、炭素数6ー12のアリールまたは炭素数12のアルキル、炭素数3ー12のシクロアルキル、炭素数6ー12のアリールまたは炭素数12のシクロアルキル、炭素数6ー12のアリールまたは炭素数12ー18の非縮合環系アリールで置き換えられてもよく;そして、Xは、下記の式(2-1)ー(2-15)で表される基の群から選ばれる1つであり;

$$Ar$$
 R^{12} Ar R^{12} R^{12} Ar R^{12} Ar

式(2-1)~(2-15)中、 R^{12} は独立して式(1)における R^{1} ~ R^{4} と同一であり;そして、Arは独立して式(3)で表される非縮合環系アリールであり;

式(3)中、nは0~5の整数であり;そして、R¹³~R²¹は、独立して、水素、炭素数1~12のアルキル、または炭素数6~12のアリールであり、この炭素数1~12のアルキルにおける任意の一CH 一は一O一で置き換えられてもよく、この炭素数6~12のアリールにおける任意の水素は炭素数1~12のアルキル、炭素数3~12のシクロアルキルまたは炭素数6~12のアリールで置き換えられてもよい。

[0008] [2] 発光層が、式(1)における R^1 ー R^4 が、独立して、水素、メチルまたはtーブチルであり; R^5 ー R^{11} が、独立して、水素、メチル、tーブチル、フェニル、1ーナフチル、2ー

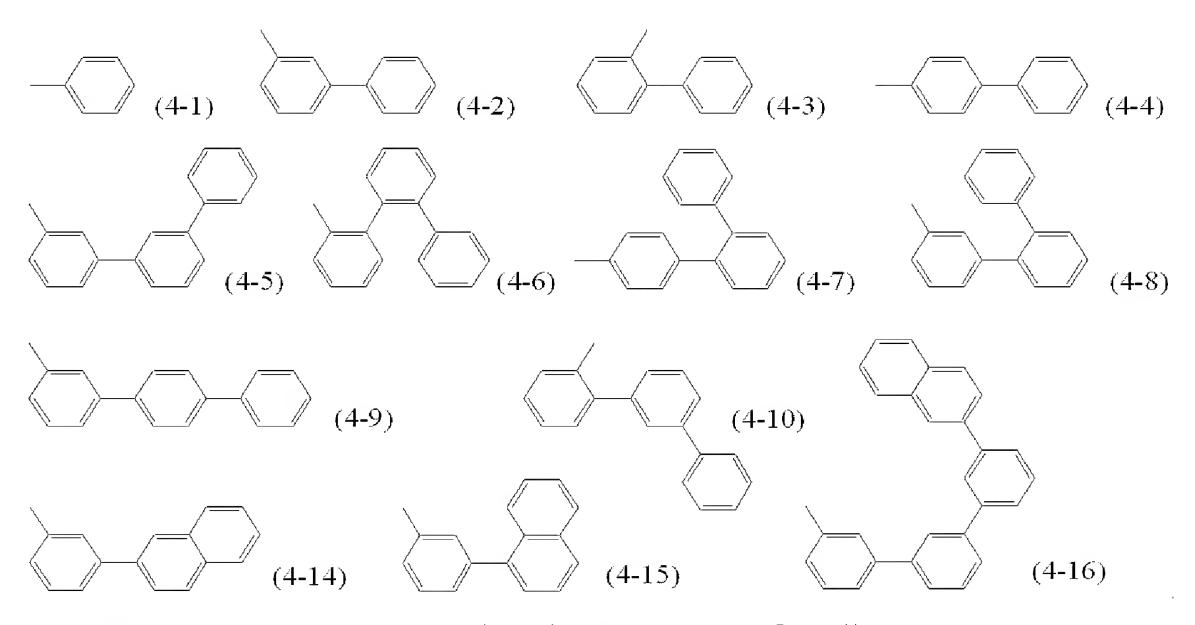
- [0009] [3] 発光層が、式(1)における R^1 ~ R^4 が水素であり; R^5 ~ R^{11} が、独立して、水素、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、またはm-ターフェニル-5'-イルであり;そして、 Xが式(2-1)~(2-15)で表される基の群から選ばれる1つであり、式(2-1)~(2-15)中、 R^{12} が水素であるアントラセン誘導体をホストとして含有する、前記[1]項に記載の有機電界発光素子。
- [0010] [4] 発光層が、式(1)におけるR¹〜R⁴が水素であり;R⁵〜R¹¹が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そして、Xが下記の式(2-1)、(2-2)、(2-4)〜(2-6)、および(2-10)で表される基の群から選ばれる1つであるアントラセン誘導体をホストとして含有する、前記[1]項に記載の有機電界発光素子。

式(2-1)、(2-2)、(2-4)~(2-6)、および(2-10)中、 R^{12} は水素であり;そしてAr は独立して下記の式(4-1)~(4-16)で表される基の群から選ばれる1つである。

[0011] [5] 発光層が、式(1)におけるR¹〜R⁴が水素であり;R⁵〜R¹¹が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そして、Xが下記の式(2-1)、(2-2)、(2-4)〜(2-6)、および(2-10)で表される基の群から選ばれる1つであるアントラセン誘導体をホストとして含有する、前記[1]項に記載の有機電界発光素子。

式(2-1)、(2-2)、(2-4)~(2-6)、および(2-10)中、 R^{12} は水素であり;そして、Arは独立して下記の式(4-1)~(4-10)および(4-14)~(4-16)で表される基の群から選ばれる1つである。

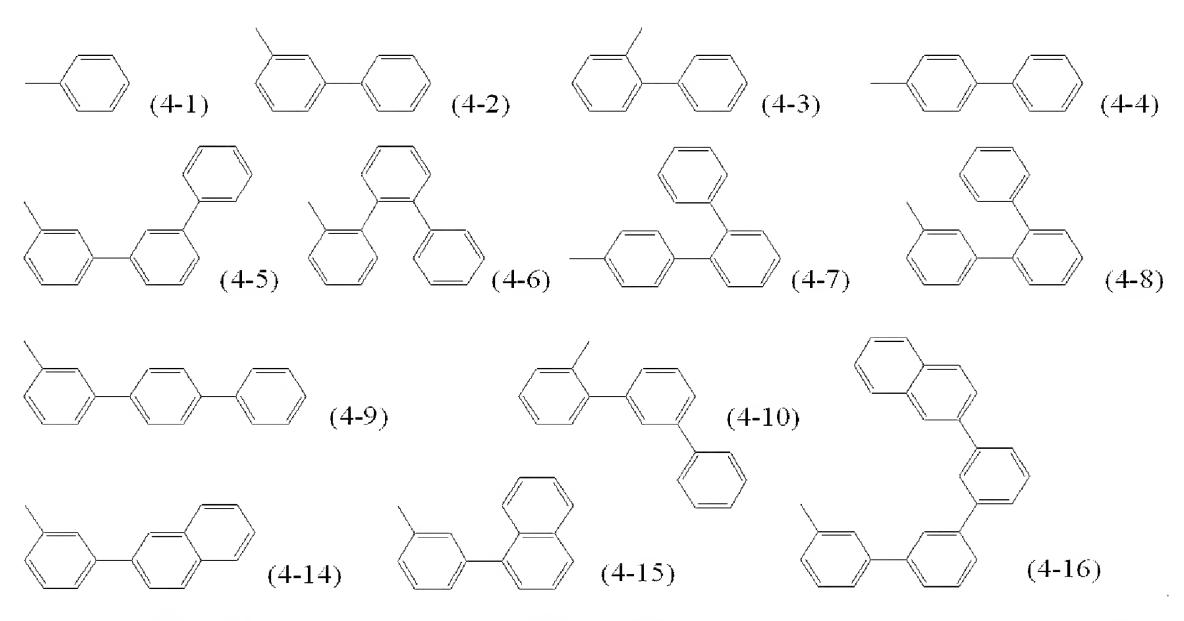
WO 2005/091686 8 PCT/JP2005/004495



[0012] [6] 発光層が、式(1)におけるR¹〜R⁴が水素であり;R⁵〜R¹¹が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そして、Xが下記の式(2-1)、(2-2)、(2-4)および(2-5)で表される基の群から選ばれる1つであるアントラセン誘導体をホストとして含有する、前記[1]項に記載の有機電界発光素子。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} (2-1) R^{12} R

式(2-1)、(2-2)、(2-4)および(2-5)中、 R^{12} は水素であり;そしてArは独立して下記の式(4-1)~(4-10)および(4-14)~(4-16)で表される基の群から選ばれる1つである。



- [0013] [7] 電子輸送層がキノリノール系金属錯体を含有する、前記[1]〜[6]項に記載の 有機電界発光素子。
 - [8] 電子輸送層がピリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体の少なくとも1つを含有する、前記[1]~[6]項に記載の有機電界発光素子。
 - [9] 発光層がペリレン誘導体をドーパントとして含有する、前記[7]項に記載の有機電界発光素子。
 - [10] 発光層がペリレン誘導体をドーパントとして含有する、前記[8]項に記載の有機電界発光素子。
 - [11] 発光層がボラン誘導体をドーパントとして含有する、前記[7]項に記載の有機電界発光素子。
 - [12] 発光層がボラン誘導体をドーパントとして含有する、前記[8]項に記載の有機電界発光素子。
 - [13] 発光層がクマリン誘導体をドーパントとして含有する、前記[7]項に記載の有機電界発光素子。
 - [14] 発光層がクマリン誘導体をドーパントとして含有する、前記[8]項に記載の有機電界発光素子。
 - [15] 発光層がピラン誘導体をドーパントとして含有する、前記[7]項に記載の有機電界発光素子。

- [16] 発光層がピラン誘導体をドーパントとして含有する、前記[8]項に記載の有機電界発光素子。
- [17]発光層がイリジウム錯体をドーパントとして含有する、前記[7]項に記載の有機電界発光素子。
- [18] 発光層がイリジウム錯体をドーパントとして含有する、前記[8]項に記載の有機電界発光素子。
- [19] 発光層が白金錯体をドーパントとして含有する、前記[7]項に記載の有機電界発光素子。
- [20] 発光層が白金錯体をドーパントとして含有する、前記[8]項に記載の有機電界発光素子。

発明の効果

[0014] 式(1)で表されるアントラセン誘導体は、蛍光量子収率が高いこと、耐熱性が高いこと等から、有機EL素子の発光層に用いる化合物、特に発光層のホストとして適している。式(1)で表されるアントラセン誘導体は、様々な色の発光に使用できるが、特に青色発光に優れている。この発光材料を発光層のホストとして、ペリレン誘導体、ボラン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、イリジウム錯体、および白金錯体から選ばれる少なくとも1つを、発光性ドーパントとして用いることで、高い発光効率、低い駆動電圧、優れた耐熱性、長い寿命を有する有機EL素子を得ることができる。本発明の有機EL素子を用いることにより、フルカラー表示等の高性能のディスプレイ装置を作成できる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の有機EL素子において発光層のホストに用いるアントラセン誘導体は、式(1)で表される。

- [0016] 式(1)中、R¹〜R⁴は、独立して、水素または炭素数1〜12のアルキルである。炭素数1〜12のアルキルの具体例は、メチル、エチル、nープロピル、イソプロピル、nーブレル、nーブレ、イソプチル、secーブチル、tーブチル、nーペンチル、イソペンチル、tーペンチル、ネオペンチル、nーへキシル、イソヘキシル、1ーメチルペンチル、2ーメチルペンチル、nーへキシル、イソヘキシル、1ーメチルペンチル、2ーメチルペンチル、5ーメチルへキシル等である。
- [0017] この炭素数1~12のアルキルにおける任意の一CH_-は一O-で置き換えられてもよい。任意の一CH_-が一O-で置き換えられた炭素数1~12のアルキルの具体例は、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、nーブチルオキシ、イソブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、tーブチルオキシ、nーペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、tーペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、nーヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、1ーメチルペンチルオキシ、2ーメチルペンチルオキシ、nーヘキシルオキシ等である。
- [0018] R¹〜R⁴の好ましい例は、水素、メチルおよびtーブチルであり、特に好ましい例は水素である。
- [0019] R⁵~R¹¹は、独立して、水素、炭素数1~12のアルキル、炭素数3~12のシクロアルキル、または炭素数6~12のアリールである。炭素数1~12のアルキルの具体例は、メチル、エチル、n一プロピル、イソプロピル、nーブチル、イソブチル、secーブチル、tーブチル、nーペンチル、イソペンチル、tーペンチル、ネオペンチル、nーヘキシル、イソヘキシル、イソペンチル、シーメチルペンチル、nーヘキシル、イソヘキシル、1ーメチルペンチル、2ーメチルペンチル、5ーメチルペンチル、等である。
- [0020] この炭素数1〜12のアルキルにおける任意の―CH_ーは―O―または炭素数6〜12のアリーレンで置き換えられてもよい。任意の―CH_ーが―O―で置き換えられた炭素

数1~12のアルキルの具体例は、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、nーブチルオキシ、イソブチルオキシ、secーブチルオキシ、tーブチルオキシ、nーペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、tーペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、nーペンチルオキシ、イソペキシルオキシ、1ーメチルペンチルオキシ、2ーメチルペンチルオキシ、nーペキシルオキシ等である。任意の一CHーが炭素数6~12のアリーレンで置き換えられた炭素数1~12のアルキルの具体例は、2~フェニルエチル、2~(4~メチルフェニル)エチル、1ーメチルー1~フェニルエチル、1,1~ジメチルー2~フェニルエチル、トリチル等である。

- [0021] 任意の-CH-が-O-で置き換えられ、かつ任意の-CH-が炭素数6〜12のアリーレンで置き換えられた炭素数1〜12のアルキルの具体例は、フェノキシ、oートリルオキシ、mートリルオキシ、pートリルオキシ、1ーナフトキシ、2ーナフトキシ、2、4ージメチルフェノキシ、2、6ージメチルフェノキシ、2、4、6ートリメチルフェノキシ、4ーtーブチルフェノキシ、2、4ージtーブチルフェノキシ、2、4、6ートリtーブチルフェノキシ、2ーフェニルエトキシ、2ー(4ーメチルフェニル)エトキシ等である。
- [0022] 炭素数3~12のシクロアルキルの具体例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペチル、シクロペキシル等である。
- [0023] この炭素数3~12のシクロアルキルにおける任意の水素は炭素数1~12のアルキルまたは炭素数6~12のアリールで置き換えられてもよい。任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられた炭素数3~12のシクロアルキルの具体例は、2~メチルシクロヘキシル、3~メチルシクロヘキシル、4~メチルシクロヘキシル、2,4、6~トリメチルシクロヘキシル、2~t~ブチルシクロヘキシル、3・t~ブチルシクロヘキシル、4~t~ブチルシクロヘキシル、2,4、6~トリーt~ブチルシクロヘキシル等である。任意の水素が炭素数6~12のアリールで置き換えられた炭素数3~12のシクロアルキルの具体例は、4~フェニルシクロヘキシル等である。
- [0024] 炭素数6〜12のアリールの具体例は、フェニル、1〜ナフチル、2〜ナフチル等である。
- [0025] この炭素数6〜12のアリールにおける任意の水素は炭素数1〜12のアルキル、炭素数3〜12のシクロアルキルまたは炭素数6〜12のアリールで置き換えられてもよい

。任意の水素が炭素数1〜12のアルキルで置き換えられた炭素数6〜12のアリール の具体例は、o-トリノレ、m-トリノレ、p-トリノレ、2-ビフェニルイノレ、3-ビフェニノレイノレ、4 ービフェニルイル、2,4ージメチルフェニル、2,6ージメチルフェニル、2,4,6ートリメチ ルフェニル、4-t-ブチルフェニル、2, 4-ジt-ブチルフェニル、2, 4, 6-トリt-ブチ ルフェニル等である。任意の水素が炭素数3~12のシクロアルキルで置き換えられ た炭素数6~12のアリールの具体例は、4―シクロヘキシルフェニル等である。任意 の水素が炭素数6~12のアリールで置き換えられた炭素数6~12のアリールの具体 例は、m-ターフェニル-2'-イル、m-ターフェニル-4'-イル、m-ターフェニル-5' -イル、o-ターフェニル-3'-イル、o-ターフェニル-4'-イル、p-ターフェニル-2' ーイル等である。任意の水素が炭素数12〜18の非縮合環系アリールで置き換えられ た炭素数6~12のアリールの具体例は、m-ターフェニルー2-イル、m-ターフェニル -3-イル、m-ターフェニル-4-イル、o-ターフェニル-2-イル、o-ターフェニル-3 ーイル、oーターフェニルー4ーイル、pーターフェニルー2ーイル、pーターフェニルー3ーイ ル、p-ターフェニル-4-イル、5'-フェニル-m-ターフェニル-2-イル、5'-フェニ ルーm-ターフェニルー3ーイル、5'-フェニルーm-ターフェニルー4-イル、m-クアテ ルフェニル等である。

- [0026] $R^5 R^{11}$ の好ましい例は、水素、メチル、t-ブチル、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-t-ブチルフェニル、m-ターフェニル-5'-イルである。より好ましい例は、水素、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、m-ターフェニル-5'-イルである。
- [0027] Xは、下記の基(2-1)~(2-15)から選ばれる1つである。好ましいXは、基(2-1)、(2-2)、(2-4)、(2-5)、(2-6)、または(2-10)であり、特に好ましいXは、基(2-1)、(2-2)、(2-4)、または(2-5)である。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} R^{12}

- [0028] 基(2-1)~(2-15)におけるArは後に詳しく説明する通り式(3)で表される非縮合環系アリールであり、化合物(1)の発光材料としての特徴を形成する重要な役割を持つ。Xのフェニルのアントラセンに連結している位置を基準にして、Arがオルト位に置換すると、基本骨格に由来する青色の発光波長を維持できるので好ましい。Arがパラ位に置換すると、化合物の剛直性が増し、耐熱性が優れ、寿命が長くなる。Arがメタ位に置換すると、両者の中間の特徴を化合物にもたらす。素子の設計に基づき発光材料に期待される発光波長、耐熱性、寿命等を考慮して、Arの置換する数やその位置を適宜選択することによって、目的に合致した化合物を得ることができる。
- [0029] R^{12} は式(1)における R^1 ー R^4 と同一である。その具体例は前述の R^1 ー R^4 の具体例と同一である。 R^{12} の好ましい例は、水素、メチルおよびtーブチルであり、より好ましい例は水素である。
- [0030] 基(2-1) -(2-15) のいずれか1つにおいて、複数の R^{12} は同一であってもよいし、または異なっていてもよい。基(2-4) -(2-15) のいずれか1つにおいて、複数のAr

WO 2005/091686 15 PCT/JP2005/004495

は同一であってもよいし、または異なっていてもよい。

[0031] Arは式(3)で表される非縮合環系アリールである。

式(3)中、nは0~5の整数であり、好ましくは0~3である。

- [0032] 前記の、炭素数6~12のアリールの任意の水素を置き換える置換基としての非縮合環系アリールとは、少なくとも2つの単環芳香族基によって構成される1価の基である。その具体例は、ビフェニルやターフェニル等から導かれる1価の基である。Arは前記の定義上フェニルも含むものとする。nが1~5の整数である場合、中間のフェニレンは独立して1、2~フェニレン、1、3~フェニレンおよび1、4~フェニレンから任意に選択される。1、2~フェニレンを選択すると基本骨格に由来する青色の発光波長を維持できるので好ましい。1、4~フェニレンを選択すると化合物の剛直性が増し、耐熱性が優れ、寿命が長くなる特徴がある。1、3~フェニレンは両者の中間の特徴を化合物にもたらす。素子の設計に基づき発光材料に期待される波長、耐熱性、寿命等を考慮して、前述のArの条件に、nの数やフェニレンの種類という条件を加味することによって、目的に合致した化合物を得ることができる。
- [0033] R¹³~R²¹は、独立して、水素、炭素数1~12のアルキルまたは炭素数6~12のアリールである。炭素数1~12のアルキルの具体例は、メチル、エチル、nープロピル、イソプロピル、nーブチル、イソブチル、secーブチル、tーブチル、nーペンチル、イソペンチル、tーペンチル、ネオペンチル、nーヘキシル、イソヘキシル、1ーメチルペンチル、2ーメチルペンチル、カーヘキシル、イソヘキシル、1ーメチルペンチル、2ーメチルペンチル、チル、5ーメチルヘキシル等である。
- [0034] この炭素数1〜12のアルキルにおける任意の―CH_ーは―O―で置き換えられてもよい。任意の―CH_ーが―O―で置き換えられた炭素数1〜12のアルキルの具体例は、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n―ブチルオキシ、イソブチルオキシ、sec―ブチルオキシ、t―ブチルオキシ、n―ペンチルオキシ、イソペンチル

オキシ、tーペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、nーヘキシルオキシ、イソヘキシルオキシ、1ーメチルペンチルオキシ、2ーメチルペンチルオキシ、nーヘキシルオキシ等である。

- [0035] 炭素数6〜12のアリールの具体例は、フェニル、1〜ナフチル、2〜ナフチル等である。
- [0036] この炭素数6~12のアリールにおける任意の水素は炭素数1~12のアルキル、炭素数3~12のシクロアルキルまたは炭素数6~12のアリールで置き換えられてもよい。任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられた炭素数6~12のアリールの具体例は、oートリル、mートリル、pートリル、2ービフェニルイル、3ービフェニルイル、4ービフェニルイル、2,4ージメチルフェニル、2,6ージメチルフェニル、2,4,6ートリメチルフェニル、4ーtーブチルフェニル、2,4ージtーブチルフェニル、2,4,6ートリtーブチルフェニル等である。任意の水素が炭素数3~12のシクロアルキルで置き換えられた炭素数6~12のアリールの具体例は、4~シクロヘキシルフェニル等である。任意の水素が炭素数6~12のアリールで置き換えられた炭素数6~12のアリールの具体例は、mーターフェニルー2・イル、mーターフェニルー3・イル、pーターフェニルー5・一イル、oーターフェニルー3・イル、oーターフェニルー2・イル、pーターフェニルー2・イル等である。
- [0037] R¹³ ¬R²¹の好ましい例は、前述のArがフェニル基に置換する位置によっても、Arの中間のフェニレンが、1,2-フェニレンか、1,3-フェニレンか、1,4-フェニレンかによっても、また、nの数によっても異なる。フェニル、ナフチル等のアリールが、置換されるフェニレンの基本骨格側に連結している位置を基準として、オルト位に置換すると、基本骨格に由来する青色の発光波長を維持できる。アリールがパラ位に置換すると、化合物の剛直性が増し、耐熱性が優れ、寿命が長くなる。アリールがメタ位に置換すると、向者の中間の特徴を化合物にもたらす。素子の設計に基づき発光材料に期待される波長、耐熱性、寿命等を考慮して、前述のArの条件、nの数およびフェニレンの種類に、R¹³ ¬R²¹の種類やその位置という条件を加味することによって、目的に合致した化合物を得ることができる。
- [0038] Arの具体例は下記の基(4-1)~(4-16)であるが、本発明はこれらの具体的な基

の開示によって限定されることはない。好ましいArは、基(4-1)~(4-10)および(4-14)~(4-16)である。

[0039] 本発明の有機EL素子の発光層に用いられる発光層ホストの具体例は以下の式(5) (89)の化合物であるが、本発明はこれらの具体的な構造の開示によって限定されることはない。

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

[0044]

(39)

(40)

[0045]

(38)

[0046]

[0047]

(59)

[0048]

[0049]

[0050]

[0051]

[0052]

[0053]

(88)

[0054] 上記の具体例の中で好ましい化合物は、化合物(11)、(12)、(13)、(14)、(18)、(23)、(27)、(28)、(41)、(44)、(56)、(59)、(61)、(68)、(81)、および(84)である。特に好ましい化合物は、化合物(11)、(12)、(13)、(14)、(23)、(27)、(41)、(44)、(56)、(59)、(61)および(81)である。

(89)

[0055] 式(1)で表されるアントラセン誘導体は鈴木カップリング反応のような既知の合成法を利用して合成することができる。鈴木カップリング反応は、塩基の存在下パラジウム触媒を用いて、芳香族ハライドと芳香族ボロン酸とをカップリングする方法である。この方法で化合物(1)を得る反応経路の具体例は下記の通りである。

$$R^9$$
 R^{10} R^{11} R^2 R^{11} R^2 R^{11} R^2 R^{11} R^2 R^{11} R^2 R^{11} R^2 R^{12} $R^$

$$R^1$$
 R^2 R^3 R^3 R^3 R^3 R^4 R^3 R^4 R^3 R^4 R^3 R^4 R^3 R^4 R^4 R^3 R^4 R^4 R^3 R^4 $R^$

上式中、R¹ーR¹²およびArは前記と同一であり、mは1ー3の整数である。

- [0056] この反応で用いられるパラジウム触媒の具体例は、Pd(PPh3)4、PdCl2(PPh3)2、Pd(OAc)2等である。この反応で用いられる塩基の具体例は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウムセーブトキシド、酢酸ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化カリウム等である。さらに、この反応で用いられる溶媒の具体例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、N、Nージメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ナーブチルメチルエーテル、1、4ージオキサン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等である。これらの溶媒は、反応させる芳香族ハライドおよび芳香族ボロン酸の構造に応じて適宜選択できる。溶媒は単独で用いてもよく、混合溶媒として用いてもよい。
- [0057] 式(1)で表されるアントラセン誘導体は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり様々な色の発光に使用できるが、特に青色発光に適している。これらのアントラセン誘導体は、非対称の分子構造を持っているため、有機EL素子作製時にアモルファス状態を形成しやすい。また、これらのアントラセン誘導体は、耐熱性に優れ、電界印加時においても安定である。
- [0058] 式(1)で表されるアントラセン誘導体は、高い発光量子効率、正孔注入性、正孔輸

送性、電子注入性および電子輸送性を持っているので、発光材料として発光層に有効に使用できる。式(1)で表されるアントラセン誘導体は、ホスト発光材料として有効である。これらのアントラセン誘導体は、発光波長が短く青色ホスト発光材料として優れているが、青色以外の発光にも使用することが可能である。本発明で用いたアントラセン誘導体をホスト材料として使用すると、エネルギー移動が効率よく行われ、高効率、長寿命の発光素子が得られる。

- [0059] 本発明は、発光層が式(1)で表されるアントラセン誘導体をホストとして含有し、ペリレン誘導体、ボラン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、イリジウム錯体、および白金錯体から選ばれる少なくとも1つをドーパントとして含有する有機EL素子である。本発明の有機EL素子は、高効率、長寿命であるばかりでなく、駆動電圧が低く、保存時および駆動時の耐久性が高い。
- [0060] ペリレン誘導体の具体例は、3, 10—ジ(2, 6—ジメチルフェニル)ペリレン、3, 10—ジ(2, 4, 6—トリメチルフェニル)ペリレン、3, 10—ジフェニルペリレン、3, 4—ジフェニルペリレン、2, 5, 8, 11—テトラーt—ブチルペリレン、3, 4, 9, 10—テトラフェニルペリレン、3ー(1'—ピレニル)-8, 11—ジ(t—ブチル)ペリレン、3ー(9'—アントリル)-8, 11—ジ(t—ブチル)ペリレン、3, 3'—ビス(8, 11—ジ(t—ブチル)ペリレニル)等である。

[0061] ボラン誘導体は下記の式(B)で示される化合物である。

式(B)中、Qは、炭素数6~50のアリール、またはヘテロアリールであり、この炭素数6~50のアリールおよびヘテロアリールの任意の水素は、シアノ、炭素数1~12のアルキル、炭素数3~12のシクロアルキル、または炭素数6~24のアリールで置き換えられてもよく;Yは、炭素数1~24のアルキル、炭素数3~24のシクロアルキル、炭素数6~50のアリール、またはヘテロアリールであり;Zは、水素、、炭素数1~24のアルキル、炭素数3~24のシクロアルキル、炭素数6~50のアリール、またはヘテロアリールであり;Y、Zは、隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成し

てもよい。

- ボラン誘導体の具体例は、1,8-ジフェニル-10-(ジメシチルボリル)アントラセン、 [0062]9ーフェニルー10ー(ジメシチルボリル)アントラセン、4ー(9'ーアントリル)ジメシチルボリ ルナフタレン、4-(10'-フェニル-9'-アントリル)ジメシチルボリルナフタレン、9-(ジメシチルボリル)アントラセン、9-(4'-ビフェニル)-10-(ジメシチルボリル)アント ラセン、 $9-(4'-(N-\pi))$ ルバゾリル)フェニル)-10-(ジメシチルボリル)アントラセン、 9-(3'-ビフェニル)-10-(ジメシチルボリル)アントラセン、<math>9-(2'-ビフェニル)-10ー(ジメシチルボリル)アントラセン、9ー(ジメシチルボリル)-10-[4-(10-ジメシチル ボリルー9ーアントリル)フェニル]アントラセン、9ー(ジメシチルボリル)-10-[2,5-ジメ チルー4ー(10ージメシチルボリルー9ーアントリル)フェニル]アントラセン、2,8ービス(ジ メシチルボリル)-6, 6', 12, 12'-テトラフェニル-6, 12-ジヒドロインデノ[1, 2b]フ ルオレン、2, 9-ビス(ジメシチルボリル)-6, 6', 14, 14'-テトラフェニル-6, 14-ジヒドロインデノ[1, 2b]ーベンゾ[i]フルオレン、2, 9-ビス(ジメシチルボリル)-7, 7 ', 14, 12'ーテトラフェニルー7, 14ージヒドロフルオレノ[2, 1a]フルオレン、9ー(2'ー シアノフェニル)-10-(ジメシチルボリル)アントラセン、9-(3'-シアノフェニル)-10 (ジメシチルボリル)アントラセン、9-(4'-シアノフェニル)-10-(ジメシチルボリル) アントラセン、9-(6'-シアノ-2'-フェニルフェニル)-10-(ジメシチルボリル)アント ラセン、9-(5'-シアノ-2'-フェニルフェニル)-10-(ジメシチルボリル)アントラセン (9-(4'-))アノー(2'-)フェニルフェニル)(-10-())メシチルボリル)アントラセン(9-())6'-シアノ-3'-フェニルフェニル)-10-(ジメシチルボリル)アントラセン、<math>9-(5'-シ)アノー3'ーフェニルフェニル)ー10-(ジメシチルボリル)アントラセン等である。
- [0063] クマリン誘導体の具体例は、クマリンー6、クマリンー6H、クマリンー30、クマリンー102 、クマリンー110、クマリンー152、クマリンー334、クマリンー343、クマリンー480D等で ある。
- [0064] ピラン誘導体の具体例は、下記のDCM、DCJTB等である。

[0065] イリジウム錯体の具体例は、下記のIr(ppy) 等である。

 $Ir(ppy)_3$

[0066] 白金錯体の具体例は、下記のPtOEP等である。

PtOEP

- [0067] ドーパントの使用量はドーパントによって異なり、そのドーパントの特性に合わせて 決めれば良い。ドーパントの使用量の目安は発光材料全体の0.001~50重量%で あり、好ましくは0.1~10重量%である。
- [0068] 本発明の有機EL素子の構造は各種の態様があるが、基本的には陽極と陰極との間に少なくとも正孔輸送層、発光層、電子輸送層を挟持した多層構造である。素子の具体的な構成の例は、(1)陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、(2)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、(3)陽極/正孔

注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、等である。

- [0069] 本発明の有機EL素子に使用される電子輸送材料および電子注入材料は、光導電材料において電子伝達化合物として使用できる化合物、有機EL素子の電子注入層および電子輸送層に使用できる化合物の中から任意に選択して用いることができる。
- [0070] このような電子伝達化合物の具体例は、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、トリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、オキシン誘導体の金属錯体、キノキサリン誘導体、キノキサリン誘導体のポリマー、ベンザゾール類化合物、ガリウム錯体、ピラゾール誘導体、パーフルオロ化フェニレン誘導体、トリアジン誘導体、ピラジン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体、ボラン誘導体等である。
- 電子伝達化合物の好ましい例は、キノリノール系金属錯体、ピリジン誘導体または [0071]フェナントロリン誘導体である。キノリノール系金属錯体の具体例は、トリス(8-ヒドロキ シキノリン)アルミニウム(以下、ALQと略記する。)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノ リン) ベリリウム、トリス(4ーメチルー8ーヒドロキシキノリン) アルミニウム、ビス(2ーメチルー 8-ヒドロキシキノリン)-(4-フェニルフェノール)アルミニウム等である。ピリジン誘導 体の具体例は、2,5-ビス(6'-(2',2"-ビピリジル)-1,1-ジメチル-3,4-ジフェ ニルシロール(以下、PyPySPyPyと略記する)、9,10-ジ(2',2"-ビピリジル)アン トラセン、2,5-ジ(2',2"-ビピリジル)チオフェン、2,5-ジ(3',2"-ビピリジル)チ オフェン、6', 6"ージ(2ーピリジル)ー2, 2':4', 3":2", 2"'ークアテルピリジン等であ る。フェナントロリン誘導体の具体例は、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、2 , 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、9, 10-ジ(1, 10-フェナ ントロリンー2ーイル)アントラセン、2、6ージ(1、10ーフェナントロリンー5ーイル)ピリジン 、1、3、5-トリ(1、10-フェナントロリン-5-イル)ベンゼン、9、9'-ジフルオルービス(1, 10-フェナントロリン-5-イル)等である。特にピリジン誘導体、フェナントロリン誘 導体を電子輸送層または電子注入層に用いると、低電圧、高効率を実現できる。
- [0072] 本発明の有機EL素子に使用される正孔注入材料および正孔輸送材料については、光導電材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されている化合

物や、有機EL素子の正孔注入層および正孔輸送層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。それらの具体例は、カルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、フタロシアニン誘導体等である。カルバゾール誘導体の具体例は、Nーフェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾール等である。トリアリールアミン誘導体の具体例は、芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1,1ービス(4ージーpートリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N'ージフェニルーN,N'ージ(3ーメチルフェニル)ー4,4'ージアミノビフェニル、N,N'ージフェニルーN,N'ージナフチルー4,4'ージアミノビフェニル(以下、NPDと略記する。)、4,4',4"ートリス{Nー(3ーメチルフェニル)ーNーフェニルアミノ}トリフェニルアミン、スターバーストアミン誘導体等である。フタロシアニン誘導体の具体例は、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン等である。

- [0073] 本発明の有機EL素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を蒸着法、スピンコート法またはキャスト法等の方法で薄膜とすることにより、形成することができる。このようにして形成された各層の膜厚については特に限定はなく、材料の性質に応じて適宜設定することができるが、通常2nm~5000nmの範囲である。なお、発光材料を薄膜化する方法は、均質な膜が得やすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から蒸着法を採用するのが好ましい。蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、本発明の発光材料の種類、分子累積膜の目的とする結晶構造および会合構造等により異なる。蒸着条件は一般的に、ボート加熱温度50~400℃、真空度10~10⁻³Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度−150~+300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜設定することが好ましい。
- [0074] 本発明の有機EL素子は、前記のいずれの構造であっても、基板に支持されていることが好ましい。基板は機械的強度、熱安定性および透明性を有するものであればよく、ガラス、透明プラスチックフィルム等を用いることができる。陽極物質は4eVより大きな仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を用いることができる。その具体例は、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(以下、ITOと略記する)、SnO₂、ZnO等である。
- [0075] 陰極物質は4eVより小さな仕事関数の金属、合金、電気伝導性化合物、およびこ

れらの混合物を使用できる。その具体例は、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、マグネシウム合金、アルミニウム合金等である。合金の具体例は、アルミニウム/弗化リチウム、アルミニウム/リチウム、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム等である。有機EL素子の発光を効率よく取り出すために、電極の少なくとも一方は光透過率を10%以上にすることが望ましい。電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下にすることが好ましい。なお、膜厚は電極材料の性質にもよるが、通常10nm-1μm、好ましくは10~400nmの範囲に設定される。このような電極は、上述の電極物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

- [0076] 次に、本発明の発光材料を用いて有機EL素子を作成する方法の一例として、前述の陽極/正孔注入層/正孔輸送層/本発明のアントラセン誘導体+ドーパント(発光層)/電子輸送層/陰極からなる有機EL素子の作成法について説明する。適当な基板上に、陽極材料の薄膜を蒸着法により形成させて陽極を作製した後、この陽極上に正孔注入層および正孔輸送層の薄膜を形成させる。この上に本発明のアントラセン誘導体とドーパントを共蒸着し薄膜を形成させて発光層とし、この発光層の上に電子輸送層を形成させ、さらに陰極用物質からなる薄膜を蒸着法により形成させて陰極とすることにより、目的の有機EL素子が得られる。なお、上述の有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。
- [0077] このようにして得られた有機EL素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、 陰極を一の極性として印加すればよく、電圧2〜40V程度を印加すると、透明又は半 透明の電極側(陽極又は陰極、および両方)より発光が観測できる。また、この有機E L素子は、交流電圧を印加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任 意でよい。

実施例

[0078] 本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。

[実施例1] 化合物(56)の合成

窒素雰囲気下、9-ブロモ-10-(m-ターフェニル)アントラセン4.85g、 β -ナフチ

レンボロン酸2.58gをトルエンとエタノールの混合溶媒100ml(トルエン/エタノール=4/1)に溶かし、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.58gを加えて5分間攪拌し、その後、2Mの炭酸ナトリウム水溶液10mlを加えて3時間還流した。加熱終了後反応液を冷却し、有機層を分取して、これを飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去し、溶媒を減圧留去して得られた固体を、シリカゲルでカラム精製(溶媒:ヘプタン/トルエン=3/1)を行った後、昇華精製して、目的の化合物3.5gを得た。MSスペクトルおよびNMR測定により化合物(56)の構造を確認した。他の物性は以下の通りであった。

融点:304℃、結晶温度:185℃ [測定機器:UNIX-DSC7 (PERKIN-ELMER社製); 測定条件: 冷却速度200℃/Min.、昇温速度40℃/Min.] 蛍光量子収率/トルエン溶液: 0.8 [測定機器:V-560(日本分光株式会社製)、FP-777W (日本分光株式会社製)]

[0079] [実施例2] 化合物(23)の合成

窒素雰囲気下、9-ブロモ-10-(β-ナフチル)アントラセン3.83g、m-クアテルフェニル-3-ボロン酸3.85gをトルエンとエタノールの混合溶媒100ml(トルエン/エタノール=4/1)に溶かし、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.58gを加えて5分間攪拌し、その後、2Mの炭酸ナトリウム水溶液10mlを加えて10時間還流した。加熱終了後反応液を冷却し、有機層を分取して、これを飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去し、溶媒を減圧留去して得られた固体を、シリカゲルでカラム精製(溶媒:ヘプタン/トルエン=3/1)を行った後、昇華精製して、目的の化合物4gを得た。MSスペクトルおよびNMR測定により化合物(23)の構造を確認した。融点:220℃。

[0080] [実施例3] 化合物(27)の合成

窒素雰囲気下、9ーブロモー10ー(βーナフチル)アントラセン3.83g、οークアテルフェニルー3ーボロン酸3.85gをトルエンとエタノールの混合溶媒100ml(トルエン/エタノール=4/1)に溶かし、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.58gを加えて5分間攪拌し、その後、2Mの炭酸ナトリウム水溶液10mlを加えて10時間還流した。加熱終了後反応液を冷却し、有機層を分取して、これを飽和食塩水で洗浄

後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を除去し、溶媒を減圧留去して得られた固体を、シリカゲルでカラム精製(溶媒:ヘプタン/トルエン=3/1)を行った後、 昇華精製して、目的の化合物3gを得た。MSスペクトルおよびNMR測定により化合物(27)の構造を確認した。融点:210℃。

[0081] 原料化合物を適宜選択することにより、上記の合成例に準じた方法で、本発明の他の発光材料を合成することができる。

[0082] [実施例4]

ITOを150nmの厚さに蒸着した25mm×75mm×1.1mmのガラス基板(東京三 容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空 機工(株)製)の基板ホルダーに固定し、銅フタロシアニンを入れたモリブデン製蒸着 用ボート、NPDを入れたモリブデン製蒸着用ボート、化合物(56)を入れたモリブデ ン製蒸着用ボート、下記式(90)で表されるペリレン誘導体を入れたモリブデン製蒸 着用ボート、ALQを入れたモリブデン製蒸着用ボート、弗化リチウムを入れたモリブ デン製蒸着用ボート、およびアルミニウムを入れたタングステン製蒸着用ボートを装 着した。真空槽を1×10⁻³Paまで減圧し、銅フタロシアニンが入った蒸着用ボートを 加熱して、膜厚20nmになるように蒸着して正孔注入層を形成し、次いで、NPD入り の蒸着用ボートを加熱して、膜厚30nmになるようにNPDを蒸着して正孔輸送層を 形成した。次に、化合物(56)を入れたモリブデン製蒸着用ボートおよび下記式(90) で表されるペリレン誘導体を入れたモリブデン製蒸着用ボートを加熱して、膜厚35n mになるように共蒸着して発光層を形成した。このときのドープ濃度は、約1重量%で あった。次にALQ入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚15nmになるようにALQを蒸 着して電子輸送層を形成した。以上の蒸着速度は0.1~0.2nm/秒であった。その 後、弗化リチウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚0.5nmになるように0.003~0. 01nm/秒の蒸着速度で蒸着し、次いで、アルミニウム入りの蒸着用ボートを加熱し て、膜厚100nmになるように0.2~0.5nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより、有 機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、 約4.7Vの直流電圧を印加すると、約1.8mA/cm²の電流が流れ、発光効率4lm /Wで波長468nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行っ

たところ、初期輝度1800cd/m²で、輝度半減時間は410時間の寿命特性を示した。

[0083] [実施例5]

実施例4で用いた化合物(90)を下記式(91)で表されるボラン誘導体に替えた以外は、実施例4に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約5Vの直流電圧を印加すると、約1.5mA/cm²の電流が流れ、発光効率5lm/Wで波長472nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度3200cd/m²で、輝度半減時間は220時間の寿命特性を示した。

[0084] [実施例6]

実施例4で用いた化合物(56)を化合物(23)に替えた以外は、実施例4に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約4.5Vの直流電圧を印加すると、約1.9mA/cm²の電流が流れ、発光効率3.8lm/Wで波長468nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流 駆動を行ったところ、初期輝度1780cd/m²で、輝度半減時間は400時間の寿命特性を示した。

[0085] [実施例7]

実施例4で用いたALQをPyPySPyPyに替えた以外は、実施例4に準じた方法で

有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約3Vの直流電圧を印加すると、約1mA/cm²の電流が流れ、発光効率6.5lm/Wで波長467nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度2600cd/m²で、輝度半減時間は230時間の寿命特性を示した。

[0086] [実施例8]

実施例7で用いた化合物(90)を前記の式(91)で表されるボラン誘導体に替えた以外は、実施例7に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約3.2Vの直流電圧を印加すると、約1mA/cm²の電流が流れ、発光効率8lm/Wで波長473nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度4700cd/m²で、輝度半減時間は100時間の寿命特性を示した。

[0087] [実施例9]

実施例6で用いたALQをPyPySPyPyに替えた以外は、実施例6に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約3.1Vの直流電圧を印加すると、約1.2mA/cm²の電流が流れ、発光効率6lm/Wで波長468nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度2620cd/m²で、輝度半減時間は240時間の寿命特性を示した

[0088] [実施例10]

O

実施例8で用いた化合物(56)を化合物(27)に替えた以外は、実施例8に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約3.4Vの直流電圧を印加すると、約1.1mA/cm²の電流が流れ、発光効率7.8lm/Wで波長473nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度4670cd/m²で、輝度半減時間は105時間の寿命特性を示した。

[0089] [比較例1]

ITOを150nmの厚さに蒸着した25mm×75mm×1.1mmのガラス基板(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空

機工(株)製)の基板ホルダーに固定し、銅フタロシアニンを入れたモリブデン製蒸着 用ボート、NPDを入れたモリブデン製蒸着用ボート、下記式(92)で表されるアントラ セン誘導体を入れたモリブデン製蒸着用ボート、ALQを入れたモリブデン製蒸着用 ボート、弗化リチウムを入れたモリブデン製蒸着用ボート、およびアルミニウムを入れ たタングステン製蒸着用ボートを装着した。真空槽を1×10⁻³Paまで減圧し、銅フタロ シアニンが入った蒸着用ボートを加熱して、膜厚20nmになるように蒸着して正孔注 入層を形成し、次いで、NPD入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚30nmになるよう にNPDを蒸着して正孔輸送層を形成した。次に、化合物(92)を入れたモリブデン 製蒸着用ボートを加熱して、膜厚35nmになるように蒸着して発光層を形成した。次 にALQ入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚15nmになるようにALQを蒸着して電 子輸送層を形成した。以上の蒸着速度は0.1~0.2nm/秒であった。その後、弗化 リチウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜厚0.5nmになるように0.003〜0.01nm /秒の蒸着速度で蒸着し、次いで、アルミニウム入りの蒸着用ボートを加熱して、膜 厚100nmになるように0.2~0.5nm/秒の蒸着速度で蒸着することにより、有機EL 素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約6V の直流電圧を印加すると、約5mA/cm²の電流が流れ、発光効率1.2lm/Wで波 長440nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、 初期輝度950cd/m²で、輝度半減時間は50時間の寿命特性を示した。

[0090] [比較例2]

比較例1で用いたALQをPyPySPyPyに替えた以外は、比較例1に準じた方法で有機EL素子を作成した。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極と

して、約4.2Vの直流電圧を印加すると、約5.1mA/cm²の電流が流れ、発光効率 1.5lm/Wで波長441nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度1000cd/m²で、輝度半減時間は31時間の寿命特性を示した。

[0091] [比較例3]

実施例7で用いた化合物(56)を前記の式(92)で表されるアントラセン誘導体に替えた以外は、実施例7に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約4Vの直流電圧を印加すると、約2mA/cm²の電流が流れ、発光効率4lm/Wで波長464nmの青色の発光が得られた。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度2400cd/m²で、輝度半減時間は75時間の寿命特性を示した。

[0092] [比較例4]

実施例4で用いた化合物(56)を下記式(93)で表されるアントラセン誘導体に替えた以外は、実施例4に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約5Vの直流電圧を印加すると、約3.5mA/cm²の電流が流れ、発光効率2lm/Wで波長467nmの青色の発光が得られた。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度1400cd/m²で、輝度半減時間は125時間の寿命特性を示した。

[0093] [比較例5]

実施例7で用いた化合物(90)を下記式(94)で表されるアミン含有スチリル誘導体に替えた以外は、実施例7に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗

化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約4Vの直流電圧を印加すると、約1.8 mA/cm^2 の電流が流れ、発光効率5.2lm/Wで波長455nmの青色の発光を得た。また、 $50mA/cm^2$ の定電流駆動を行ったところ、初期輝度2800 cd/m^2 で、輝度半減時間は10時間の寿命特性を示した。

[0094] [比較例6]

実施例7で用いた化合物(90)を下記式(95)で表されるアミン含有スチリル誘導体に替えた以外は、実施例7に準じた方法で有機EL素子を得た。ITO電極を陽極、弗化リチウム/アルミニウム電極を陰極として、約4.2Vの直流電圧を印加すると、約4.7mA/cm²の電流が流れ、発光効率1.6lm/Wで波長448nmの青色の発光を得た。また、50mA/cm²の定電流駆動を行ったところ、初期輝度1000cd/m²で、輝度半減時間は8時間の寿命特性を示した。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の有機EL素子を用いることにより、フルカラー表示等の高性能のディスプレイ装置を作成できる。

請求の範囲

[1] 基板上に、陽極及び陰極により挟持された、少なくとも正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を有する有機電界発光素子であって、発光層が、下記の式(1)で表されるアントラセン誘導体をホストとして、ペリレン誘導体、ボラン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、イリジウム錯体、および白金錯体から選ばれる少なくとも1つをドーパントとして含有する有機電界発光素子。

式(1)中、 R^1 ー R^4 は、独立して、水素または炭素数1ー12のアルキルであり、この炭素数1ー12のアルキルにおける任意の $-CH_2$ ーは-O-で置き換えられてもよく; R^5 ー R^{11} は、独立して、水素、炭素数1ー12のアルキル、炭素数3ー12のシクロアルキル、または炭素数6ー12のアリールであり、この炭素数1ー12のアルキルにおける任意の $-CH_2$ ーは-O-または炭素数6ー12のアリーレンで置き換えられてもよく、この炭素数3ー12のシクロアルキルにおける任意の水素は炭素数1ー12のアルキルまたは炭素数6ー12のアリールで置き換えられてもよく、この炭素数6ー12のアリールにおける任意の水素は炭素数1ー12のアルキル、炭素数6ー12のアリールにおける任意の水素は炭素数1ー12のアルキル、炭素数6ー12のアリールまたは炭素数1~12のアルキル、炭素数6ー12のアリールまたは炭素数1~12のアルキル、炭素数6ー12のアリールまたは炭素数1~12のアルキル、炭素数6ー12のアリールまたは炭素数1~18の非縮合環系アリールで置き換えられてもよく;そして、Xは、下記の式(2-1)ー(2-15)で表される基の群から選ばれる1つであり;

$$Ar$$
 R^{12} Ar R^{12} R^{12} Ar R^{12} R^{12} R^{12} Ar R^{12} R^{12}

式(2-1)〜(2-15)中、 R^{12} は独立して式(1)における R^{1} 〜 R^{4} と同一であり;そして、Arは独立して式(3)で表される非縮合環系アリールであり;

式(3)中、nは0~5の整数であり;そして、R¹³~R²¹は、独立して、水素、炭素数1~12のアルキル、または炭素数6~12のアリールであり、この炭素数1~12のアルキルにおける任意の一CH₂ーは一O一で置き換えられてもよく、この炭素数6~12のアリールにおける任意の水素は炭素数1~12のアルキル、炭素数3~12のシクロアルキルまたは炭素数6~12のアリールで置き換えられてもよい。

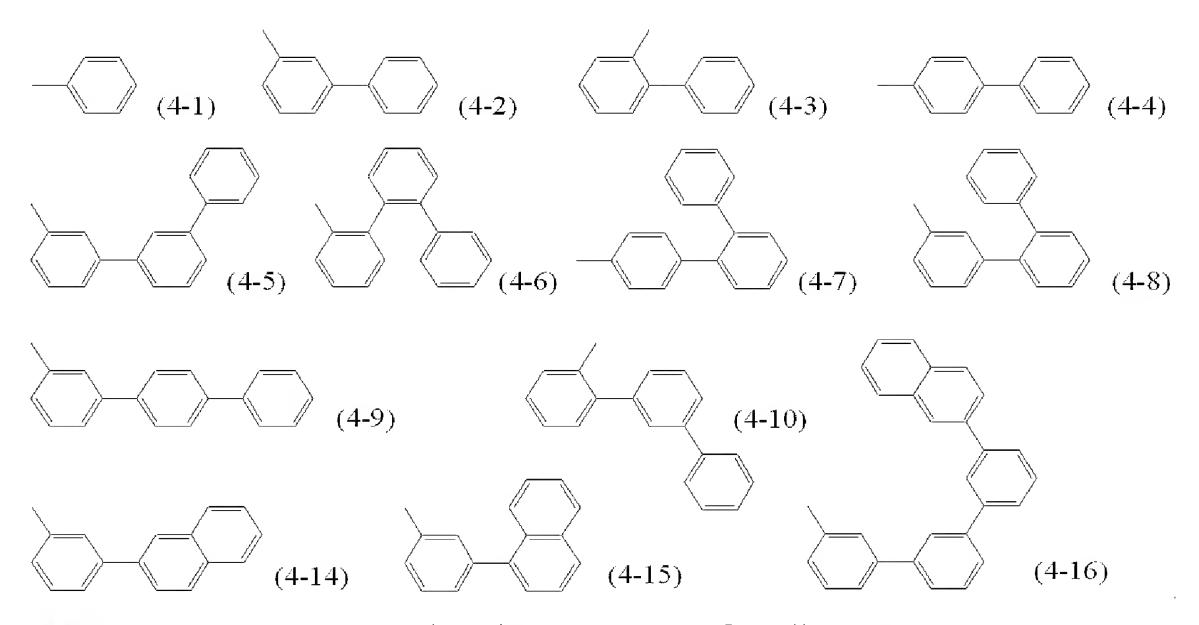
[2] 発光層が、式(1)における R^1 ー R^4 が、独立して、水素、メチルまたはtーブチルであり; R^5 ー R^{11} が、独立して、水素、メチル、tーブチル、フェニル、1ーナフチル、2ーナフ

- [3] 発光層が、式(1)におけるR¹~R⁴が水素であり;R⁵~R¹¹が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そして、X が式(2-1)~(2-15)で表される基の群から選ばれる1つであり、式(2-1)~(2-15)中、R¹²が水素であるアントラセン誘導体をホストとして含有する、請求項1に記載の有機電界発光素子。
- [4] 発光層が、式(1)におけるR¹〜R⁴が水素であり;R⁵〜R¹¹が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そして、Xが下記の式(2-1)、(2-2)、(2-4)〜(2-6)、および(2-10)で表される基の群から選ばれる1つであるアントラセン誘導体をホストとして含有する、請求項1に記載の有機電界発光素子。

式(2-1)、(2-2)、(2-4)~(2-6)、および(2-10)中、 R^{12} は水素であり;そしてAr は独立して下記の式(4-1)~(4-16)で表される基の群から選ばれる1つである。

[5] 発光層が、式(1)におけるR¹ーR⁴が水素であり、;R⁵ーR¹¹が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そして、Xが下記の式(2-1)、(2-2)、(2-4)ー(2-6)、および(2-10)で表される基の群から選ばれる1つであるアントラセン誘導体をホストとして含有する、請求項1に記載の有機電界発光素子。

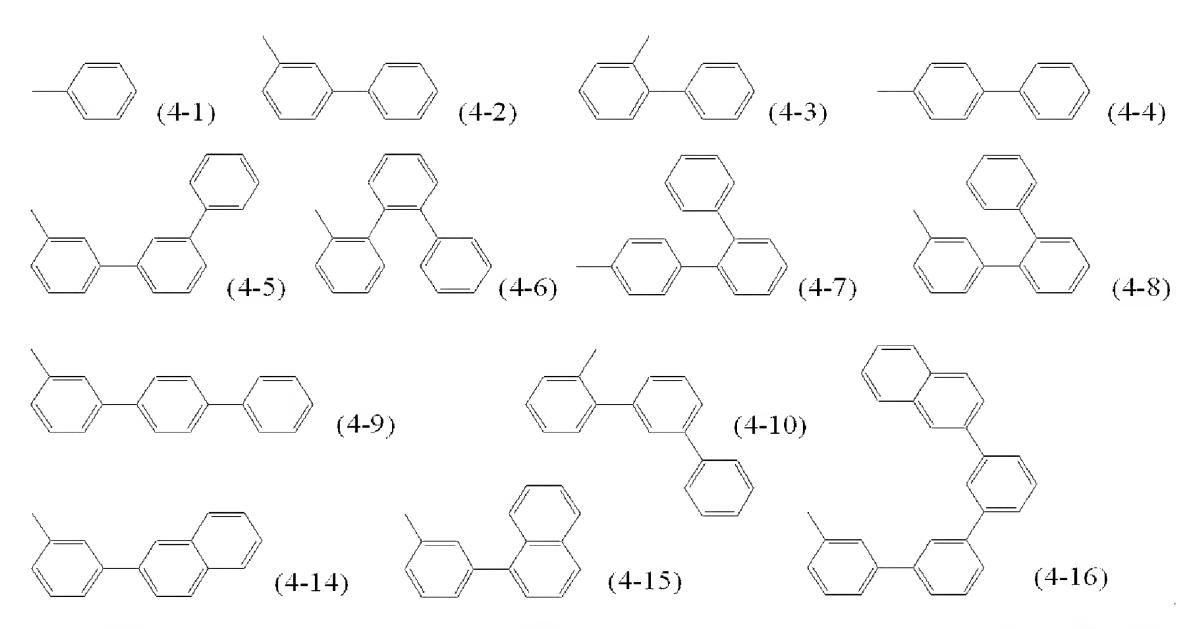
式(2-1)、(2-2)、(2-4)~(2-6)、および(2-10)中、 R^{12} は水素であり;そして、Arは独立して下記の式(4-1)~(4-10)および(4-14)~(4-16)で表される基の群から選ばれる1つである。



[6] 発光層が、式(1)におけるR¹ーR⁴が水素であり;R⁵ーR¹¹が、独立して、水素、フェニル、1ーナフチル、2ーナフチル、またはmーターフェニルー5'ーイルであり;そして、Xが下記の式(2-1)、(2-2)、(2-4)および(2-5)で表される基の群から選ばれる1つであるアントラセン誘導体をホストとして含有する、請求項1に記載の有機電界発光素子。

$$R^{12}$$
 Ar R^{12} (2-1) R^{12} R

式(2-1)、(2-2)、(2-4)および(2-5)中、 R^{12} は水素であり;そして、Arは独立して下記の式(4-1)~(4-10)および(4-14)~(4-16)で表される基の群から選ばれる1つである。



- [7] 電子輸送層がキノリノール系金属錯体を含有する、請求項1〜6に記載の有機電界 発光素子。
- [8] 電子輸送層がピリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体の少なくとも1つを含有する、請求項1〜6に記載の有機電界発光素子。
- [9] 発光層がペリレン誘導体をドーパントとして含有する、請求項7に記載の有機電界 発光素子。
- [10] 発光層がペリレン誘導体をドーパントとして含有する、請求項8に記載の有機電界 発光素子。
- [11] 発光層がボラン誘導体をドーパントとして含有する、請求項7に記載の有機電界発 光素子。
- [12] 発光層がボラン誘導体をドーパントとして含有する、請求項8に記載の有機電界発 光素子。
- [13] 発光層がクマリン誘導体をドーパントとして含有する、請求項7に記載の有機電界 発光素子。
- [14] 発光層がクマリン誘導体をドーパントとして含有する、請求項8に記載の有機電界 発光素子。
- [15] 発光層がピラン誘導体をドーパントとして含有する、請求項7に記載の有機電界発 光素子。

- [16] 発光層がピラン誘導体をドーパントとして含有する、請求項8に記載の有機電界発 光素子。
- [17] 発光層がイリジウム錯体をドーパントとして含有する、請求項7に記載の有機電界発 光素子。
- [18] 発光層がイリジウム錯体をドーパントとして含有する、請求項8に記載の有機電界発 光素子。
- [19] 発光層が白金錯体をドーパントとして含有する、請求項7に記載の有機電界発光素子。
- [20] 発光層が白金錯体をドーパントとして含有する、請求項8に記載の有機電界発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004495

_	. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H05B33/14, C09K11/06						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
B. FIELDS SE	B. FIELDS SEARCHED						
	nentation searched (classification system followed by classification syste	ssification symbols)					
_	earched other than minimum documentation to the exter						
-	Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN)							
C. DOCUMEN	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
Y	WO 2004/018587 A1 (Idemitsu 1 24 March, 2004 (24.03.04), Full text; all drawings (Family: none)	Kosan Co., Ltd.),	1-20				
Y	JP 2003-151773 A (Toray Indus 23 May, 2003 (23.05.03), Par. Nos. [0005] to [0006] (Family: none)	stries, Inc.),	1-20				
Y	WO 00/40586 A1 (Chisso Corp. 13 July, 2000 (13.07.00), Page 23, lines 15 to 18 & EP 1142895 A1 & JP & US 2003/0152800 A1		1-20				
× Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention					
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is		"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered when the document is taken alone	dered to involve an inventive				
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	claimed invention cannot be				
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art &" document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search 05 July, 2005 (05.07.05)		Date of mailing of the international sear 26 July, 2005 (26.0	-				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer					
Facsimile No.		Telephone No.					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/004495

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	JP 2003-45662 A (Konica Corp.), 14 February, 2003 (14.02.03), Par. No. [0005] (Family: none)	1-20		
Y	JP 2003-336043 A (Toray Industries, Inc.), 28 November, 2003 (28.11.03), Par. No. [0039] (Family: none)	1-20		
Ε,Χ	US 2005/0089717 A1 (Eastman Kodak Co.), 28 April, 2005 (28.04.05),	1-7,9,13,15, 17,19		
E,Y	Full text; all drawings (Family: none)	8,10-12,14, 16,18,20		

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.⁷ H05B33/14, C09K11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H05B33/14, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

関連すると認められる文献

し、				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
Y	WO 2004/018587 A1 (出光興産株式会社) 2004.03.24, 全文,全図面 (ファミリー無し)	1-20		
Y	JP 2003-151773 A(東レ株式会社)2003.05.23, 【0005】-【0006】 (ファミリー無し)	1-20		

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 20. 7. 2005 05.07.2005 3208 2 V 特許庁審査官(権限のある職員) 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 森 竜介 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2004年1月)

C (続き). 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
Y	WO 00/40586 A1 (チッソ株式会社) 2000.07.13, 第23ページ第15行一第18行 & EP 1142895 A1 & JP 2000-592294 A & US 2003/0152800 A1	1-20		
Y	JP 2003-45662 A (コニカ株式会社) 2003.02.14, 【0005】 (ファミリー無し)	1-20		
Y	JP 2003-336043 A A (東レ株式会社) 2003.11.28, 【0039】 (ファミリー無し)	1-20		
E, X	US 2005/0089717 A1 (Eastman Kodak Company) 2005.04.28, 全文,全図面	1-7, 9, 13, 15, 17, 19		
E, Y	(ファミリー無し)	8, 10–12, 14, 16, 18, 20		